



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 199 55 168 A 1**

(5) Int. Cl. 7:
C 07 C 57/05
// B01J 23/84,27/192,
23/24,23/34

(21) Aktenzeichen: 199 55 168.5
(22) Anmeldetag: 16. 11. 1999
(23) Offenlegungstag: 17. 5. 2001

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE; Hibst,
Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Hechler, Claus, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Müller-Engel, Klaus Joachim, Dr., 76297 Stutensee,
DE; Unverricht, Signe, Dr., 68169 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure
(55) Ein Verfahren der zweistufigen katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man in einem Rohrbündelreaktor das Reaktionsgasausgangsmisch mit einer Propenbelastung $\geq 160 \text{ Nl Propen/l} \cdot \text{h}$ auf zunächst über eine in zwei aufeinanderfolgenden Temperaturzonen A, B befindliche Festbettkatalysatorschüttung 1 und anschließend über eine Festbettkatalysatorschüttung 2 leitet, die entweder in einer weiteren Temperaturzone C oder in zwei weiteren Temperaturzonen D, E untergebracht ist, wobei die Temperatur der Zone A auf einer niedrigen Temperatur als die Zone B und die Temperatur der Zone D auf einer niedrigen Temperatur als die Zone E gehalten wird.

DE 199 55 168 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ enthält in einer ersten Reaktionsstufe unter Anwendung einer Propenbelastung von ≥ 160 Nl Propen/l Festbettkatalysatorschüttung 1 · h so über eine Festbettkatalysatorschüttung 1, die in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 370°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 380°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt und deren Aktivmasse wenigstens 10 ein wenigstens die Elemente Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt und der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Festbettkatalysatorschüttung 1 ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen ≥ 90 mol-% betragen, und das dabei resultierende Produktgasgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2 : C_3H_4O \geq 0.5$ enthält in einer zweiten Reaktionsstufe so über eine Festbettkatalysatorschüttung 2, die entweder in einer einzigen Reaktionszone C oder in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen D, E angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 300°C und die Temperatur der Reaktionszone D 230 bis 280°C und die Temperatur der Reaktionszone E 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D liegt und die Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente Mo und V enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleiumumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Reaktionszone C bzw. die Reaktionszonen D und E ≥ 90 mol-% und die Selektivität der über alle Reaktionszonen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 80 mol-% beträgt, wobei die zeitliche Abfolge, in der das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen durchströmt, der alphabetischen Abfolge der Reaktionszonen entspricht.

Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomer, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z. B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Die Herstellung von Acrylsäure kann z. B. durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure erfolgen.

Das Verfahren der zweistufigen katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z. B. die DE-A 30 02 829). Im besonderen sind die beiden Reaktionsstufen für sich bekannt (vgl. z. B. EP-A 714700, EP-A 700893, EP-A 15565, DE-C 28 30 765, DE-C 33 38 380, JP-A 91/294239, EP-A 807465, WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 25 13 405, DE-A 33 00 044, EP-A 575897 und DE-A 198 55 913).

Im besonderen wurde schon vorgeschlagen, die beiden Reaktionsstufen in zwei je zwei Temperaturzonen aufweisenden Vielkontaktrohrbündelreaktoren zu realisieren (vgl. z. B. DE-A 199 48 241, DE-A 199 48 523, DE-A 199 10 506, DE-A 199 10 508 und DE-A 199 48 248), was insbesondere im Fall einer hohen Eduktbelastung als vorteilhaft erachtet wird.

Dabei wird in allen vorgenannten Fällen empfohlen, je Reaktionsstufe einen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor einzusetzen, d. h., das Verfahren insgesamt in zwei räumlich voneinander getrennten, hintereinander angeordneten Rohrbündelreaktoren durchzuführen.

Hintergrund für diese Empfehlung ist, daß z. B. aus der US-A 4029636 bekannt ist, daß sich aus dem Multimetalloxidkatalysator der bei der höheren Temperatur betriebenen ersten Reaktionsstufe MoO_3 verflüchtigt, das sich in der Festbettkatalysatorschüttung 2 der die niedrigere Betriebstemperatur aufweisenden zweiten Reaktionsstufe teilweise wieder abscheidet.

Als Konsequenz resultiert über die Zeit ein zunehmender Druckverlust des die beiden Festbettkatalysatorschüttungen durchströmenden Reaktionsgasgemisches (die Festbettkatalysatorschüttung 2 wächst langsam zu).

Gemäß der EP-A 614 872 wird der sich über die Zeit einstellende Druckverlust noch dadurch verstärkt, daß es in der Festbettkatalysatorschüttung 2 zusätzlich regelmäßig zur Abscheidung organischer Materialien, z. B. von festem Kohlenstoff, kommt.

Abhilfe für das beschriebene Problem ist gemäß der US-A 4029639 dann möglich, wenn man die beiden Reaktionsstufen in zwei räumlich getrennten, hintereinander angeordneten Rohrbündelreaktoren verwirklicht und den Großteil der vorgenannten Abscheidungen in einem zwischen den beiden Rohrbündelreaktoren angebrachten Zwischenkühler vorgenommen wird, der mit inertem Festkörpern bestückt ist.

Die Durchführung der zweistufigen katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure in einem einzigen Rohrbündelreaktor empfehlen z.B. die DE-A 28 30 765 und die EP-A 911313. Dabei liegt jedoch die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 in allen beispielhaften Ausführungsformen bei Werten ≤ 100 Nl Propen/l Festbettkatalysatorschüttung 1 · h. Geringere Propenbelastungen sind jedoch gleichbedeutend mit einer geringeren MoO_3 -Verflüchtigung, da z. B. die innerhalb eines gewissen Zeitraums gebildete Menge an Reaktionswasser (vergleichbare Umsätze vorausgesetzt) bei geringerer Belastung kleiner als bei hoher Belastung ist. Aus der US-A 4029636 ist jedoch bekannt, daß insbesondere Wasserdampf die MoO_3 -Verflüchtigung fördert.

Zum anderen kann sich bei einer höheren Propenlast pro Stunde eine größere Menge MoO_3 verflüchtigen, da naturgemäß einer größeren Gasmenge eine größere MoO_3 -Sättigungsmenge entspricht.

Auf der anderen Seite ist eine Verwirklichung der zweistufigen gasphasenkatalytisch oxidativen Festbettoxidation von Propen zur Herstellung von Acrylsäure in zwei räumlich getrennten Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktoren besonders investitionsintensiv.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren der zweistufigen gasphasenkatalytisch oxidativen Festbettoxidation von Propen zu Acrylsäure in einem einzigen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor zur Verfügung zu stellen, und dies bei erhöhter Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1, das den Nachteil eines über die Zeit rasch anwachsenden Druckverlustes längs der Kontaktrohre nur noch in geminderter Form aufweist.

Überraschend wurde nun gefunden, daß dies dann möglich ist, wenn man die erste Reaktionsstufe, wie eingangs be-

DE 199 55 168 A 1

schrieben, in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Temperaturzonen A, B verwirklicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ enthält in einer ersten Reaktionsstufe unter Anwendung einer Propenbelastung von $\geq 160 \text{ Nl Propen/l Festbettkatalysatorschüttung } 1 \cdot h$ so über eine Festbettkatalysatorschüttung 1, die in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 370°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 380°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt und deren Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol.-% erstreckt und der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Festbettkatalysatorschüttung 1 $\geq 90 \text{ mol.-\%}$ und die danuit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung (zusammen Selektivität der Wertproduktbildung) zusammengekommen $\geq 90 \text{ mol.-\%}$ betragen, und das dabei resultierende Produktgasgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ enthält in einer zweiten Reaktionsstufe so über eine Festbettkatalysatorschüttung 2, die entweder in einer einzigen Reaktionszone C oder in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen D, E angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 300°C und die Temperatur der Reaktionszone D 230 bis 280°C und die Temperatur der Reaktionszone E 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D liegt und deren Aktivmasse wenigstens die Elemente Mo und V enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Reaktionszone C bzw. die Reaktionszonen D und E $\geq 90 \text{ mol.-\%}$ und die Selektivität der über alle Reaktionszonen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, $\geq 80 \text{ mol.-\%}$ beträgt, wobei die zeitliche Abfolge, in der das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen durchströmt, der alphabetischen Abfolge der Reaktionszonen entspricht, dadurch gekennzeichnet, daß sich beide Reaktionsstufen, d. h., sowohl die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 als auch die Reaktionszonen A, B und C bzw. A, B, D und E in einem einzigen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor befinden.

Unter der Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur des in der Reaktionszone befindlichen Festbettkatalysatorschüttungsantcils bei Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstanden.

Unter der Belastung einer Katalysatorschüttung mit Reaktant wird hier ganz generell die Menge an Reaktand in Normallitern (= Nl; das Volumen in Liter, das die entsprechende Menge Reaktand bei Normalbedingungen, d. h., bei 25°C und 1 bar einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird.

Erfindungsgemäß bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem Propenumisatz von 65 bis 75 mol-%.

Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise 310 bis 370°C und besonders vorteilhaft 320 bis 370°C.

Ferner liegt die Temperatur der Reaktionszone B bevorzugt wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

Je höher die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D. h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang der ersten Reaktionsstufe bezogene Propenumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren $\geq 92 \text{ mol-\%}$ oder $\geq 94 \text{ mol-\%}$ betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird dabei bei in an sich bekannter Weise geeigneter Katalysatorwahl regelmäßig $\geq 92 \text{ mol-\%}$, oder $\geq 94 \text{ mol-\%}$, häufig $\geq 95 \text{ mol-\%}$, oder $\geq 96 \text{ mol-\%}$, bzw. $\geq 97 \text{ mol-\%}$ betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte erfindungsgemäß nicht nur bei Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 von $\geq 165 \text{ Nl/l} \cdot h$ oder von $\geq 170 \text{ Nl/l} \cdot h$ bzw. $\geq 175 \text{ Nl/l} \cdot h$ oder $\geq 180 \text{ Nl/l} \cdot h$, sondern auch bei Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 von $\geq 185 \text{ Nl/l} \cdot h$, oder $\geq 190 \text{ Nl/l} \cdot h$ bzw. $\geq 200 \text{ Nl/l} \cdot h$, oder $\geq 210 \text{ Nl/l} \cdot h$ sowie bei Belastungswerten $\geq 220 \text{ Nl/l} \cdot h$, oder $\geq 230 \text{ Nl/l} \cdot h$ bzw. $\geq 240 \text{ Nl/l} \cdot h$ oder, $\geq 250 \text{ Nl/l} \cdot h$.

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu $\geq 30 \text{ Vol.-\%}$, oder zu $\geq 40 \text{ Vol.-\%}$, oder zu $\geq 50 \text{ Vol.-\%}$, oder zu $\geq 60 \text{ Vol.-\%}$, oder zu $\geq 70 \text{ Vol.-\%}$, oder zu $\geq 80 \text{ Vol.-\%}$, oder zu $\geq 90 \text{ Vol.-\%}$, oder zu $\geq 95 \text{ Vol.-\%}$ aus molekularem Stickstoff besteht. Bei Propenbelastungen oberhalb von $250 \text{ Nl/l} \cdot h$ wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inertem (inerte Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5%, bevorzugt zu weniger als 2% umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan, Butan, CO_2 , CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch bereits bei geringeren Belastungen mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet werden. Ferner überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über die Reaktionszonen A, B betrachtet homogenen, d. h., chemisch einheitlichen, Festbettkatalysatorschüttung 1 durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 den Wert von $600 \text{ Nl/l} \cdot h$ nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten $\leq 300 \text{ Nl/l} \cdot h$, häufig $\leq 250 \text{ Nl/l} \cdot h$.

DE 199 55 168 A 1

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

Das molare Verhältnis von O₂ : C₃H₆ im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfindungsgemäß ≥ 1 betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten ≤ 3 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von O₂ : C₃H₆ im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß ≥ 1,5 und ≤ 2,0.

Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z. B. ≥ 90 Vol.-% O₂, ≤ 10 Vol.-% N₂) in Betracht.

Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfindungsgemäß z. B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 12 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

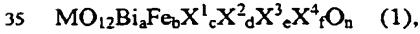
Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Propen : Sauerstoff : indifferenten Gase (einschließlich Wasserdampf)-Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch von 1 : (1,0 bis 3,0) : (5 bis 25), vorzugsweise 1 : (1,7 bis 2,3) : (10 bis 15) durchführen.

Normalerweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Als Festbettkatalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetallocid ist.

D. h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 33 38 380, DE-A 199 02 562, EP-A 15565, DE-C 28 30 765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 33 00 044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 198 55 913, WO 98/24746, DE-A 197 46 210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbar werden, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 197 46 210 und der DE-A 198 55 913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung Mo₁₂Ni_{6,5}Zn₂Fe₂Bi₁P_{0,0065}K_{0,06}O_x · 10SiO₂ aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der DE-A 198 55 913 (Stöchiometrie: Mo₁₂Co₇Fe₃Bi_{0,6}K_{0,08}Si_{1,6}O_x) als Hohlzyllindervollkatalysator der Geometric 5 mm × 3 mm × 2 mm (Außendurchmesser × Höhe × Innendurchmesser) sowie der Multimetallocid II -Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 197 46 210. Ferner wären die Multimetallocid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm × 2 mm × 2 mm, oder 5 mm × 3 mm × 2 mm, oder 6 mm × 3 mm × 3 mm, oder 7 mm × 3 mm × 4 mm (jeweils Außendurchmesser × Höhe × Innendurchmesser) aufweisen.

Eine Vielzahl der für die Festbettkatalysatorschüttung 1 erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X¹ = Nickel und/oder Kobalt,

40 X² = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

X³ = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,

X⁴ = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a = 0,5 bis 5,

b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,

45 c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,

d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,

e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,

f = 0 bis 10 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

50

subsummieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z. B. die DE-A 40 23 239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als

55 Katalysatoren angewendet werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetallocidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Shokubai verwendet werden.

Prinzipiell können die erfindungsgemäß für die Festbettkatalysatorschüttung 1 geeigneten Aktivmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z. B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z. B. Gemisch aus Inertgas, NH₃, CO und/oder H₂) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetallocidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie

DE 199 55 168 A 1

NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

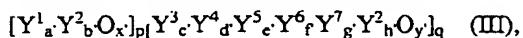
Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetallocidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt er in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprührocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfundungsgemäß als Aktivmasse für die Festheitkatalysatoren 1 geeigneten Multimetallocidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfundungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitantat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzyylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulvelförmigen Aktivmasse oder ihrer pulvelförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z. B. aus der DE-A 29 09 671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfundungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfundungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfundungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm × 3 mm × 4 mm (Außendurchmesser × Länge × Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstdrend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfundungsgemäß für die Festbettkatalysatorschüttung 1 zu verwendende Multimetallocidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

Y^1 = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,

Y^2 = Molybdän und/oder Wolfram,

Y^3 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,

Y^4 = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,

Y^5 = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,

Y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,

Y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

$a' = 0,01$ bis 8,

$b' = 0,1$ bis 30,

$c' = 0$ bis 4,

$d' = 0$ bis 20,

$e' = 0$ bis 20,

$f' = 0$ bis 6,

$g' = 0$ bis 15,

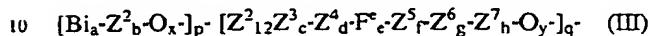
$h' = 8$ bis 16.

x', y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

p,q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt.

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$, deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100 µm, häufig 10 nm bis 500 nm oder 1 µm bis 50 bzw. 25 µm, beträgt.
 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Multimetallocidmassen II sind solche, in denen Y^1 Wismut ist.

Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel III



in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

Z^2 = Molybdän und/oder Wolfram,

15 Z^3 = Nickel und/oder Kobalt,

Z^4 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

Z^5 = Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,

Z^6 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

Z^7 = Kupfer, Silber und/oder Gold,

20 $a'' = 0,1$ bis 1,

$b'' = 0,2$ bis 2,

$c'' = 3$ bis 10,

$d'' = 0,02$ bis 2,

$e'' = 0,01$ bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,

25 $f'' = 0$ bis 5,

$g'' = 0$ bis 10,

$h'' = 0$ bis 1,

x'',y'' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in III bestimmt werden.

30 p'',q'' = Zahlen, deren Verhältnis p''/q'' 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt.

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen $Z^{2-b} = (Wolfram)_b$ - und $Z^{2-12} = (Molybdän)_{12}$ ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol.-% (bevorzugt wenigstens 50 mol.-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol.-%) des gesamten Anteils $[Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x]_p \cdot [Bi_a \cdot Z^{2-b} \cdot O_x]_p$ der erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidmassen II (Multimetallocidmassen III) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidmassen II (Multimetallocidmassen III) in Form dreidimensional ausgehender, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x \cdot [Bi_a \cdot Z^{2-b} \cdot O_x]$ vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis 100 µm liegt.

40 Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetallocidmassen II-Katalysatoren das bei den Multimetallocidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

Im Unterschied zur Festbettkatalysatorschüttung 1 kann sich erfindungsgemäß die Festbettkatalysatorschüttung 2 sowohl in einer einheitlichen Temperatur aufweisenden Reaktionszone (Reaktionszone C) als auch in zwei voneinander verschiedene Temperaturen aufweisenden, räumlich aufeinanderfolgenden, Reaktionszonen D, E befinden.

45 Erfindungsgemäß zweckmäßig beträgt die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 285°C. Ferner beträgt die Temperatur der Reaktionszone D erfindungsgemäß zweckmäßig 245 bis 275°C und die Temperatur der Reaktionszone E liegt erfindungsgemäß vorteilhaft wenigstens 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D und beträgt vorteilhaft 265 bis 295°C.

Je höher die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1, und damit ganz automatisch die Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 2, beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, desto vorteilhafter ist eine Anwendung zweier Temperaturzonen D, E anstelle einer Temperaturzone C. Dabei sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone D und der Temperatur der Reaktionszone E um so größer gewählt werden, je höher die Reaktandenbelastung gewählt wird.

Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 55 40°C betragen. D. h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone D und der Temperatur der Reaktionszone E kann erfindungsgemäß bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß der in der zweiten Reaktionsstufe benötigte Sauerstoff bereits im Reaktionsgasausgangsgemisch für die erste Reaktionsstufe enthalten ist.

Außerdem in dieser Schrift genannten Bestandteilen enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch normalerweise im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Die Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 2 ist beim erfindungsgemäßen Verfahren eine automatische Konsequenz der in der ersten Reaktionsstufe gewählten Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 sowie der in der ersten Reaktionsstufe gewählten Reaktionsbedingungen, einschließlich der gewählten Reaktionsgasausgangsgemischzusammensetzung.

65 In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 2 etwa 10 Nl/l · h, häufig etwa 20 bzw. 25 Nl/l · h unterhalb der Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 liegen. Dies ist primär darauf zurückzuführen, daß in der ersten Reaktionsstufe sowohl Umsatz als auch Selektivität zu Acrolein in der Regel nicht 100% erreichen.

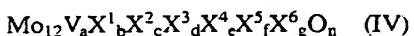
DE 199 55 168 A 1

Bei in an sich bekannter Weise geeigneter Wahl der Festbettkatalysatorschüttung 2 kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, selbst bei höchsten Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 bei Werten ≥ 83 mol.-%, häufig bei ≥ 85 mol.-%, oder ≥ 88 mol.-%, oft bei ≥ 90 mol.-%, oder ≥ 93 mol.-% liegen.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysatoren 2 kommen für die gasphasenkatalytische Acroleinoxidation in der zweiten Reaktionsstufe alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetallocloid ist.

Solchermaßen geeignete Multimetallocloidaktivmassen können beispielsweise der US-A 3 775 474, der US-A 3 954 855, der US-A 3 893 951 und der US-A 4 339 355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetallocloidaktivmassen der EP-A 427 508, der DE-A 29 09 671, der DE-C 31 51 805, der DE-AS 26 26 887, der DE-A 43 02 991, der EP-A 700 893, der EP-A 714 700 und der DE-A 197 36 105. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714 700 sowie der DE-A 197 36 105.

Eine Vielzahl der für Festbettkatalysatoren 2 geeigneten Multimetallocloidaktivmassen lässt sich unter der allgemeinen Formel IV



5

10

15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$\text{X}^1 = \text{W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce.}$

20

$\text{X}^2 = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn.}$

$\text{X}^3 = \text{Sb und/oder Bi,}$

$\text{X}^4 = \text{eines oder mehrere Alkalimetalle,}$

$\text{X}^5 = \text{eines oder mehrere Erdalkalimetalle,}$

$\text{X}^6 = \text{Si, Al, Ti und/oder Zr,}$

25

$a = 1$ bis 6.

$b = 0,2$ bis 4.

$c = 0,5$ bis 18.

$d = 0$ bis 40,

$e = 0$ bis 2,

$f = 0$ bis 4,

$g = 0$ bis 40 und

30

$n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird,

subsummieren.

35

Bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetallocide IV sind jene, die von nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel IV erfasst werden:

$\text{X}^1 = \text{W, Nb, und/oder Cr,}$

40

$\text{X}^2 = \text{Cu, Ni, Co, und/oder Fe.}$

$\text{X}^3 = \text{Sb,}$

$\text{X}^4 = \text{Na und/oder K,}$

$\text{X}^5 = \text{Ca, Sr und/oder Ba,}$

$\text{X}^6 = \text{Si, Al, und/oder Ti,}$

45

$a = 1,5$ bis 5.

$b = 0,5$ bis 2,

$c = 0,5$ bis 3,

$d = 0$ bis 2,

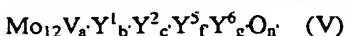
$e = 0$ bis 0,2,

$f = 0$ bis 1 und

50

$n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird.

Ganz besonders bevorzugte Multimetallocide IV sind jedoch jene der allgemeinen Formel V



55

mit

$\text{Y}^1 = \text{W und/oder Nb,}$

60

$\text{Y}^2 = \text{Cu und/oder Ni,}$

$\text{Y}^3 = \text{Ca und/oder Sr,}$

$\text{Y}^6 = \text{Si und/oder Al,}$

$a' = 2$ bis 4,

$b' = 1$ bis 1,5,

$c' = 1$ bis 3,

$f = 0$ bis 0,5

65

$g' = 0$ bis 8 und

$n' =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in V bestimmt wird.

DE 199 55 168 A 1

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen (IV) sind in sich bekannter, z. B. in der DE-A 43 35 973 oder in der EP-A 714700 offenbarer, Weise erhältlich.

Prinzipiell können erfindungsgemäß für Festbettkatalysatoren 2 geeignete Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel IV, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z. B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z. B. Gemische aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie H₂, NH₃, CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen IV kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen IV kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.

Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühgetrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß als Aktivmassen der Festbettkatalysatoren 2 für die zweite Reaktionsstufe geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel IV, können für das erfindungsgemäß Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien gesamt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispieleweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tabletieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitannat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverbildigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z. B. aus der DE-A 29 09 671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist.

Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm × 3 mm × 4 mm (Außendurchmesser × Länge × Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 für die zweite Reaktionsstufe erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel VI,

[D]_p [E]_q (VI),

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

D = MO₁₂V_a·Z¹_b·Z²_c·Z³_d·Z⁴_e·Z⁵_f·Z⁶_g·O_x,

E = Z⁷₁₂Cu_h·H_i·O_j,

Z¹ = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

Z² = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

Z³ = Sb und/oder Bi,

Z⁴ = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H

Z⁵ = Mg, Ca, Sr und/oder Ba,

Z⁶ = Si, Al, Ti und/oder Zr.

DE 199 55 168 A 1

$Z^7 = \text{Mo, W, V, Nb und/oder Ta.}$

$a'' = 1 \text{ bis } 8,$

$b'' = 0,2 \text{ bis } 5,$

$c'' = 0 \text{ bis } 23,$

$d'' = 0 \text{ bis } 50,$

$e'' = 0 \text{ bis } 2,$

$f'' = 0 \text{ bis } 5,$

$g'' = 0 \text{ bis } 50,$

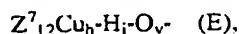
$h'' = 4 \text{ bis } 30,$

$i'' = 0 \text{ bis } 20 \text{ und}$

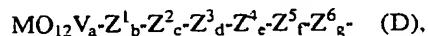
$x'',y'' = \text{Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in VI bestimmt werden und}$

$p,q = \text{von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis } p/q \text{ } 160 : 1 \text{ bis } 1 : 1 \text{ beträgt.}$

und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetallocidmasse E



in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V, $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6$, die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D



enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis $p : q$ einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige Mischung trocknet, und die so gegebene trockene Vorläufermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgemetic bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

Bevorzugt sind die Multimetallocidmassen VI, bei denen die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur $\leq 70^\circ\text{C}$ erfolgt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Multimetallocidmassen VI-Katalysatoren enthalten z. B. die EP-A 668104, die DE-A 197 36 105 und die DE-A 195 28 646.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetallocidmassen VI-Katalysatoren das bei den Multimetallocidmassen IV-Katalysatoren Gesagte.

Selbstredend können beim erfundungsgemäßen Verfahren sowohl Festbettkatalysatorschüttungen 1 als auch Festbettkatalysatorschüttungen 2 verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasausgangsgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann z. B. wie in der WO 98/24746, der EP-A 450596, der EP-A 792866 oder wie in der JP-A 91/294239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können erfundungsgemäß neben Stickstoff, Wasserdampf und/oder Kohlenoxiden die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inertnen Verdünnungsgase (z. B. nur Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Festbettkatalysatorschüttungen.

Erfundungsgemäß kann die Reaktionszone B räumlich unmittelbar an die Reaktionszone C bzw. D anschließen. D. h., die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 können erfundungsgemäß unmittelbar aneinandergrenzen. Selbstverständlich können sie aber auch durch Inertmaterialschüttungen und/oder Luft voneinander getrennt sein.

Als trennende Inertmaterialien kommen z. B. die in der DE-C 28 30 765 sowie die in der EP-A 911313 als Reaktionszonen voneinander trennenden Inertmaterialien in Betracht. Erfundungsgemäß wird eine solche Inertmaterialschüttung der Festbettkatalysatorschüttung 2 zugerechnet, d. h., auf derselben Temperatur wie die Reaktionszone C bzw. D gehalten.

Erfundungswesentlich ist, daß sich beide Reaktionsstufen, d. h., sowohl die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 als auch die Reaktionszonen A, B und C bzw. A, B, D und E in einem einzigen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor befinden.

D. h., die Verwirklichung des erfundungsgemäßen Verfahrens muß in einem sogenannten Mehrtemperaturzonen-Rohrbündelreaktor erfolgen, wie er am Beispiel von zwei Temperaturzonen in den Schriften DE-C 28 30 765, DE-C 25 13 405, der US-A 3147084, der DE-A 22 01 528, der EP-A 383224 und der DE-A 29 03 218 offenbart ist.

D. h., die erfundungsgemäß zu verwendenden Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 sowie eine diese gegebenenfalls voneinander trennende Inertmaterialschüttung befinden sich räumlich aufeinanderfolgend in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors (bei vertikaler Ausrichtung der Reaktionsrohre befindet sich zweckmäßigerweise diejenige der beiden Festbettkatalysatorschüttungen oben, deren Standzeit die geringere ist) und um die Metallrohre werden voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzsäume, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfundungsgemäß eine Temperaturzone. D. h., im erfundungsgemäßen Normalfall umströmt ein Salzbad A denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A) in welchem sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis 80 mol.-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol.-% vollzieht. In beiden vorgenannten Rohrabschnitten befindet sich die Festbettkatalysatorschüttung 1. Ein weiteres Salzbad C oder zwei weitere Salzbäder D, E umströmen die Rohrabschnitte, innerhalb derer sich die Festbettkatalysatorschüttung 2 sowie gegebenenfalls die die beiden Festbettkatalysatorschüttungen voneinander trennende Inertmaterialschüttung befindet und in denen sich die Acroleinumsetzung vollzieht.

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. In ent-

DE 199 55 168 A 1

sprechender Weise liegt der Beginn der Reaktionszone E normalerweise hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone D.

Jedes der Temperier(Salz-)bäder A, B, C bzw. A, B, D, E kann erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden.

Zweckmäßigerweise wird entweder in allen Reaktionszonen eine Gleichstrom- oder eine Gegenstromführung angewendet. Günstig ist es auch, in der Reaktionszone A eine Gleichströmführung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmführung (oder umgekehrt) anzuwenden. Desgleichen gilt für die Reaktionszonen D, E.

Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, 10 relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung des Temperiermediums noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch der Festbettkatalysatorschüttung 1 auf die Reaktions- 15 temperatur vorerwärm t zugeführt.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 21 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentralen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohreteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z. B. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliunnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrat und/oder Natriumnitrit, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Mehrzonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufen so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone (bedingt durch die Exothermie der Reaktion) um 0 bis 15°C ansteigt. D. h., das vorgenannte ΔT kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 370°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 305 bis 380°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 10°C, bis zu 20°C, bis zu 25°C, 40 bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein.

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 305 bis 375°C und besonders vorteilhaft 305 bis 370°C.

In entsprechender Weise liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C normalerweise bei 230 bis 300°C, vorzugsweise bei 230 bis 285°C.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D liegt üblicherweise bei 230 bis 280°C (zweckmäßig bei 245 bis 275°C) und die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone E beträgt im Normalfall 250 bis 300°C (zweckmäßig 265 bis 295°C).

Vorzugsweise liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone E wenigstens 10°C bzw. wenigstens 20°C oberhalb der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D.

Die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone E und in die Reaktionszone D sollte erfindungsgemäß um so größer gewählt werden, je höher die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 gewählt wird. Normalerweise beträgt diese Differenz nicht mehr als 50°C. Sie kann jedoch bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.

Werden die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 erfindungsgemäß durch eine Inertmaterialschüttung voneinander getrennt, beträgt die Länge der Inertmaterialschüttung üblicherweise $\leq 30\%$, häufig $\leq 20\%$, in der Regel jedoch $\geq 10\%$ der Länge der Festbettkatalysatorschüttung 2.

Solche Inertmaterialien können z. B. Spiralen aus Edelstahl, Ringe aus Steatit oder Kugeln aus Steatit sein. Bei den Inertmaterialien kann es sich aber auch um einzelne in die Reaktionsrohre einzubringende, bis zu 50 cm lange, Spiralen (vgl. EP-B 351167) handeln.

An dieser Stelle sei auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Realisierung der erfindungsgemäßen Mehrzonenfahrweise insbesondere auch das in der DE-AS 22 01 528 beschriebene Prinzip angewendet werden kann, das die Möglichkeit beinhaltet, vom heißenen Wärmeaustauschmittel einer Reaktionszone eine Teilmenge an ein kälteres Wärmeaustauschmittel einer anderen Reaktionszone abzuführen, um gegebenenfalls ein Aufwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik innerhalb einer individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382098 beschrieben gestaltet werden.

Bemerkenswerterweise bedingt die erfindungsgemäße Verfahrensweise bei vorgegebener Propenbelastung sowie vorgegebenem Umsatz und Selektivität eine deutlich verlangsame Zunahme des Druckabfalls in der Reaktionszone C bzw. in den Reaktionszonen D, E. Dies wird u. a. darauf zurückgeführt, daß die erfindungsgemäße Gestaltung der ersten Reaktionsstufe ganz offensichtlich die Verflüchtigung des MoO₃ mindert, was letztlich erst die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise in einem einzigen Rohrbündelreaktor ermöglicht.

Erfindungswesentlich ist auch, daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht in notwendiger Weise der Mitverwendung einer Zwischenschicht aus Inertmaterial bedarf.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise (z. B. rektifizativ und/oder kristallisativ) abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes Acrolein, Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Bei der erfindungsgemäßen zweistufigen, von Propen ausgehenden Gasphasenoxidation erfolgt die Rückführung zweckmäßigerweise in die Reaktionszone A.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz an Edukt (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}}{\text{Molzahl eingesetztes Edukt}} \times 100$$

$$\text{Selektivität der Produktbildung} = \frac{\text{Molzahl Edukt umgesetzt zu Produkt}}{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}} \times 100$$

$$\text{Verweilzeit (sec.)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktions-gasausgangsgemisch (Nl/h)}} \times 3600$$

Patentansprüche

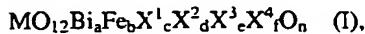
1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis O₂ : C₃H₆ ≥ 1 enthält, in einer ersten Reaktionsstufe unter Anwendung einer Propenbelastung von ≥ 160 Nl Propen/l Festbettkatalysatorschüttung 1 · h so über eine Festbettkatalysatorschüttung 1, die in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 370°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 380°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt und deren Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol.-% erstreckt und der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Festbettkatalysatorschüttung 1 ≥ 90 mol.-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen ≥ 90 mol.-% betragen, und das dabei resultierende Produktgasmisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis O₂ : C₃H₄O ≥ 0,5 enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe so über eine Festbettkatalysatorschüttung 2, die entweder in einer einzigen Reaktionszone C oder in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen D, E angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 300°C und die Temperatur der Reaktionszone D 230 bis 280°C und die Temperatur der Reaktionszone E 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D liegt und deren Aktivmasse wenigstens die Elemente Mo und V enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Reaktionszone C bzw. die Reaktionszonen D und E 90 mol.-% und die Selektivität der über alle Reaktionszonen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, 80 mol.-% beträgt, wobei die zeitliche Abfolge, in der das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen durchströmt der alphabetischen Abfolge der Reaktionszonen entspricht, dadurch gekennzeichnet, daß sich beide Reaktionsstufen, d. h., sowohl die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 als auch die Reaktionszonen A, B und C bzw. A, B, D und E in einem einzigen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor befinden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol.-% erstreckt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol.-% erstreckt.

DE 199 55 168 A 1

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 $\geq 180 \text{ Nl/l} \cdot \text{h}$ beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse der Festbettkatalysatorschüttung 1 wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel I



10 in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = Nickel und/oder Kobalt,

X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,

X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a = 0,5 bis 5,

b = 0,01 bis 5,

c = 0 bis 10,

d = 0 bis 2,

e = 0 bis 8,

f = 0 bis 10 und

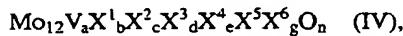
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

25 ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone E wenigstens 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, $\geq 90 \text{ mol.-\%}$ beträgt.

30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse der Festbettkatalysatorschüttung 2 wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel IV



35 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

X^3 = Sb und/oder Bi,

40 X^4 = eines oder mehrere Alkalimetalle,

X^5 = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,

X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,

a = 1 bis 6,

b = 0,2 bis 4,

45 c = 0,5 bis 18,

d = 0 bis 40,

e = 0 bis 2,

f = 0 bis 4,

g = 0 bis 40 und

50 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird.

ist.

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.